

Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch kontinuierliche Hydrierung von flüssigem Phthalodinitril

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch kontinuierliche Hydrierung von flüssigem Phthalodinitril an einem Heterogenkatalysator in Gegenwart von flüssigem Ammoniak in einem Reaktor, bei dem ein Teil des Reaktorausstrags als Umlaufstrom kontinuierlich zum Reaktoreingang zurückgeführt wird (Kreislaufrichtung).

10

Xylylendiamin (Bis(aminomethyl)benzol) ist ein nützlicher Ausgangsstoff, z.B. für die Synthese von Polyamiden, Epoxyhärtern oder als Zwischenstufe zur Herstellung von Isocyanaten.

15

Die Bezeichnung „Xylylendiamin“ (XDA) umfasst die drei Isomere ortho-Xylylendiamin, meta-Xylylendiamin (MXDA) und para-Xylylendiamin.

20

Der Begriff „Phthalodinitril“ (PDN) umfasst die drei Isomere 1,2-Dicyanbenzol = o-Phthalodinitril, 1,3-Dicyanbenzol = Isophthalodinitril = IPDN und 1,4-Dicyanbenzol = Terephthalodinitril.

25

Die Phthalodinitrile sind Feststoffe (z.B. schmilzt Isophthalodinitril (IPDN) bei 161°C) und weisen relativ schlechte Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln auf.

Die zweistufige Synthese von Xylylendiamin durch Ammonoxidation von Xylol und anschließender Hydrierung des erhaltenen Phthalodinitrils ist bekannt. Unumgesetzte Dinitrile lassen sich nur sehr schwer vom XDA destillativ trennen.

30

US-A-4,482,741 (UOP Inc.) beschreibt die Hydrierung von PDN in Gegenwart von Ammoniak, einem spezifischen Katalysator und XDA als Lösungsmittel.

In MXDA beträgt die Löslichkeit von IPDN bei 70 °C ca. 20 Gew.-%.

35

EP-A2-1 193 247 und EP-A1-1 279 661 (beide Mitsubishi Gas Chem. Comp.) betreffen ein Verfahren zur Reinigung von Isophthalodinitril (IPDN) bzw. ein Verfahren zur Herstellung von reinem XDA.

40

EP-A2-1 193 244 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von XDA durch Hydrierung von Phthalodinitril, welches in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation von Xylol synthetisiert wird, wobei das dampfförmige Produkt der Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in

Kontakt gebracht wird (Quench) und die erhaltene Quenchlösung oder -suspension der Hydrierung zugeführt wird.

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind C₆-C₁₂ aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol und Pseudocumol (Spalte 6, Absatz [0027] und [0028]).

5

US-A-3,069,469 (California Research Corp.) lehrt als Lösungsmittel zur Hydrierung von aromatischen Nitrilen, wie PDN, aromatische Kohlenwasserstoffe, Xylol, Dioxan und aliphatische Alkohole.

10

DE-A-21 64 169 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) beschreibt auf Seite 6, letzter Absatz, die Hydrierung von IPDN zu meta-XDA in Gegenwart eines Ni- und/oder Co-Katalysators in Ammoniak als Lösungsmittel.

15

GB-A-852,972 (Äquivalent: DE-A-11 19 285) (BASF AG) offenbart die Verwendung von Ammoniak und XDA als Lösungsmittel in der Hydrierung von PDN. Die Herstellung der Edukt-Lösung ausgehend von festem PDN erfolgt in einem Extraschritt in einem separaten Gefäß (vergl. Seite 2, Zeilen 119-120).

20

JP-A-2003-327563 (Mitsubishi Gas Chem. Co., Inc.) betrifft ein Verfahren zur Festbett-Hydrierung von aromatischen Dinitrilen, die als 1-10 Gew.-%ige Lösungen eingesetzt werden.

25

Die sechs deutschen Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen 10341615.3, 10341632.3, 10341614.5, 10341633.1, 10341612.9 und 10341613.7 (BASF AG) vom 10.09.03 betreffen jeweils Verfahren zur Herstellung von XDA.

30

Die deutsche Patentanmeldung Nr. vom 02.09.04 (BASF AG) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von XDA durch kontinuierliche Hydrierung von flüssigem PDN an einem Heterogenkatalysator in Gegenwart von flüssigem Ammoniak in einem Reaktor, wobei mittels einer Mischeinrichtung ein Strom einer Phthalodinitrilschmelze flüssig in einen Strom von flüssigem Ammoniak zugefahren wird und die flüssige Mischung in den Hydrierreaktor gefahren wird.

35

Bei den unterschiedlichen Verfahren zur Herstellung von Phthalodinitril fällt dieses als Feststoff oder gelöst in einem Lösungsmittel, z.B. Pseudocumol, oder als Schmelze an. Die Handhabung von Feststoffen ist üblicherweise schwierig und umständlich. Die Weiterverarbeitung in einem Lösungsmittel erfordert wegen der geringen Löslichkeit von Phthalodinitril in Lösungsmitteln wie o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, Ethylbenzol oder Methylpyridin sehr große Lösungsmittelmengen, die nach der Hydrierung in der Regel destillativ abgetrennt werden müssen, was - entsprechend den großen Mengenströmen - große Apparate und einen hohen Energieaufwand erfordert.

40

Alternativ ist eine Extraktion des PDNs mit Wasser mit anschließender Destillation möglich. Auch hier ist der Energieaufwand groß, da das Wasser abdestilliert und das Lösungsmittel – zumindest im Teilstrom – regeneriert werden muss.

- 5 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin, insbesondere meta-Xylylendiamin, mit hoher Selektivität, Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) aufzufinden, welches bei mit Verfahren des Stands der Technik vergleichbaren Durchsätzen aufgrund ver-
10 ringerter Stoffströme, insbesondere Lösungsmittelströme, inkl. Rückführströme, verkleinerte und/oder weniger Apparate und Maschinen ermöglicht.

- Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch kontinuierliche Hydrierung von flüssigem Phthalodinitril an einem Heterogenkatalysator in Ge-
15 genwart von flüssigem Ammoniak in einem Reaktor, bei dem ein Teil des Reaktoraus- trags als flüssiger Umlaufstrom kontinuierlich zum Reaktoreingang zurückgeführt wird (Kreislauffahrweise), gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mittels einer Mischeinrichtung ein Strom einer Phthalodinitrilschmelze flüssig in den Umlaufstrom um den Hydrierreaktor zugefahren wird, wobei der Phthalodinitril-Umsatz im Reaktor
20 bei einfachem Durchgang größer 99 % beträgt, und der Umlaufstrom zu größer 93 Gew.-% aus flüssigem Ammoniak und Xylylendiamin besteht und kein weiteres Lösungsmittel für Phthalodinitril enthält.

- Bevorzugt findet das erfindungsgemäße Verfahren Anwendung zur Herstellung von meta-Xylylendiamin (MXDA) durch Hydrierung von Isophthalodinitril (IPDN), welches
25 insbesondere in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation von meta-Xylol synthetisiert wurde.

- Das geschmolzene Phthalodinitril kann beispielsweise aus einem einer Ammonoxidation nachgeschalteten Quench, einer Eindampfstufe oder einer Destillationskolonne
30 kommen, wobei das Phthalodinitril z.B. jeweils als Schmelze über Sumpf dieser thermischen Trennapparate abgetrennt wird, wie z.B. in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10341633.1 vom 10.09.03 (BASF AG) beschrieben.

- Alternativ kann im erfindungsgemäßen Verfahren auch aufgeschmolzenes, zuvor als
35 Feststoff vorliegendes PDN eingesetzt werden. Das Aufschmelzen kann z.B. mittels eines Extruders erfolgen.

- Vorteil der Eindosierung des PDNs als Schmelze in den Umlaufstrom um den Hydrierreaktor ist die recht hohe Verdünnung bei der Eindosierung, schnelle Abkühlung nach
40 Einmischung und somit Reaktionsverhinderung zwischen Nitril und Produkt-Amin. Dadurch wird die Nebenproduktbildung verringert.

Die hohe Verdünnung ist auch während der Reaktion von Vorteil, da die Reaktionswärme so konvektiv (d.h. mit dem erwärmten Reaktorausstrag) abgeführt werden kann. Die Temperaturerhöhung im Reaktor lässt sich so begrenzen. Durch die Einstellung der Reaktorzulauftemperatur und der Größe des Kreislaufstromes lässt sich der Temperaturverlauf im Reaktor beeinflussen. Dabei führt eine niedrigere Reaktortemperatur zu einer weiteren Erhöhung der Selektivität.

Durch die Verdünnung des PDNs mit dem Kreislaufstrom wird im Reaktor eine hohe Ammoniakkonzentration bzgl. PDN erreicht, was sich wiederum günstig auf die Selektivität auswirkt. Dennoch ist nur ein kleiner frisch-NH₃-Strom notwendig und nur eine kleine Ammoniak-Kolonne zur Rückgewinnung und Rückführung des zusammen mit dem Xylylendiamin aus dem Reaktionskreis entnommenen Ammoniaks. Ohne Kreislaufstrom müsste zur Einstellung der gleichen Reaktionsbedingungen mehr Ammoniak zugefahren und danach wieder abdestilliert werden.

Das Zufahren und Lösen der Phthalodinitrilschmelze in der Kreislaufauflösung (im Umlaufstrom) erfordert eine Mischeinrichtung, bevorzugt eine Mischdüse, welche im einfachsten Fall durch ein Rohrleitungs-T-Stück realisiert werden kann. Bevorzugt weist der Düsenmund eine Verjüngung auf.

Die Ströme werden getrennt zugeführt und im anschließenden Rohr auf Grund der herrschenden Turbulenz vermischt und homogenisiert. Vorteilhaft kann zusätzlich ein statischer Mischer nachgeschaltet werden. Es wird jedoch kein zusätzlicher Apparat, wie etwa ein Rührkessel zum Lösen von (festem oder flüssigem) Phthalodinitril in einem Lösungsmittel benötigt.

Bevorzugt ist die Mischeinrichtung am Ort der Phthalodinitrilzufuhr in den Umlaufstrom auf eine Temperatur im Bereich von 1 bis 40°C, besonders im Bereich von 5 bis 25°C, oberhalb des Schmelzpunktes des eingesetzten Phthalodinitrils beheizt.

Bevorzugt erfolgt die PDN-Zufuhr praktisch bei Reaktordruck. Besonders bevorzugt erfolgt die PDN-Zufuhr derart, dass bei der sich einstellenden Mischtemperatur noch keine Verdampfung einsetzt, sondern die Mischung flüssig bleibt.

Besonders bevorzugt wird mittels einer Mischdüse als Mischeinrichtung das flüssige Phthalodinitril in den Umlaufstrom eingedüst.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Mischdüse ist in Abbildung 2 im Anhang dargestellt. Die Beheizung der Mischdüse kann z.B. mit Dampf, Wärmeträgeröl oder auch elektrisch erfolgen.

Der Zulauf der Kreisauflösung kann über einen oder mehrere radial oder tangential angebrachte Stutzen erfolgen, z.B. wie in der Abbildung 3 gezeigt.

5 Wichtig ist die lokal hohe Strömungsgeschwindigkeit (hoher Impulsstrom und Turbulenz), so dass eine schnelle Vermischung (Homogenisierung) eintritt. Bei laminarer Strömung reicht der Stoffaustausch zur Homogenisierung nicht aus und die Ströme werden nur unzureichend gemischt (Schlierenbildung).

10 Geeignete Mischdüsen sind z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Vol. B4, Seiten 565 - 569, beschrieben.

15 Der Phthalodinitril-Umsatz im Hydrierreaktor beträgt bei einfachem Durchgang bevorzugt größer 99,5 %, besonders größer 99,9 %, insbesondere größer 99,95 %, ganz besonders größer 99,97 %. Im Hydrierreaktor wird also durch entsprechende Einstellung der Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Molverhältnisse von PDN, NH_3 und H_2 , Katalysator, Mengenströme, Verweilzeit im Reaktor) praktisch Vollumsatz gefahren.

20 Bevorzugt besteht der flüssige Umlaufstrom zu größer 94 Gew.-%, insbesondere größer 95 Gew.-%, ganz besonders größer 96 Gew.-%, aus flüssigem Ammoniak und Xylylendiamin; den Rest bilden NebenkompONENTEN.

25 NebenkompONENTEN im flüssigen Umlaufstrom (Kreislaufstrom) können bei der Reaktion gebildete Nebenprodukte sowie gelöste Gase und mit dem Phthalodinitril zugefahrene NebenkompONENTEN, jedoch kein weiteres Lösungsmittel, z.B. organisches Lösungsmittel, für Phthalodinitril sein.

30 Der Umlaufstrom enthält bevorzugt im Bereich von 25 bis 90 Gew.-%, besonders 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 45 bis 60 Gew.-%, flüssigen Ammoniak.

35 Der Teil des flüssigen Reaktorausstrags, der als Umlaufstrom kontinuierlich zum Reaktoreingang zurückgeführt wird, macht bevorzugt 20 bis 95 Gew.-%, besonders 50 bis 92 Gew.-%, insbesondere 75 bis 90 Gew.-%, des gesamten flüssigen Reaktorausstrags aus.

Das Gewichtsverhältnis von Phthalodinitril-Zulaufstrom zu Umlaufstrom liegt bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 1,0, besonders im Bereich von 0,05 bis 0,5, insbesondere im Bereich von 0,07 bis 0,2.

40 Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt im Bereich von 40 bis 150°C, besonders bevorzugt 60 bis 135°C, insbesondere 70 bis 130°C.

Die Menge des Kreislaufstromes und die Reaktorzulauftemperatur werden so eingestellt, dass die Reaktoraustrittstemperatur den gewünschten Maximalwert (z.B. 130°C) nicht überschreitet, da mit zunehmender Temperatur verstärkt Nebenprodukte gebildet werden. Die Reaktorzulauftemperatur wird so eingestellt (z.B. durch einen zusätzlichen Wärmeübertrager oder, bevorzugt, durch geeignete Einstellung der Temperatur der zu mischenden Ströme), dass die Reaktion hinreichend schnell verläuft und Vollumsatz erreicht wird. Durch Variation des Kreislaufmengenstroms ist es somit möglich, sowohl Eintritts- als auch Austrittstemperatur des Reaktors einzustellen und optimal an die ablaufenden Reaktionen anzupassen und so die XDA-Ausbeute zu optimieren.

Die Hydrierung wird bevorzugt bei einem Absolutdruck im Bereich von 100 bis 300 bar, insbesondere 120 bis 220 bar, ganz besonders 150 bis 200 bar, durchgeführt.

Für die Hydrierung können dem Fachmann bekannte Katalysatoren und Reaktoren (insbesondere Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren; Festbett- oder Suspensionsfahrweise) angewendet werden.

Bei der Katalysatorfestbettfahrweise ist sowohl die Sumpf- als auch die Rieselfahrweise möglich. Bevorzugt ist eine Rieselfahrweise.

Bevorzugt wird der Reaktor adiabatisch betrieben, während die entstehende Reaktionswärme über einen im Umlaufkreis eingebauten Kühler sowie optional mit dem verwendeten Kreisgas abgeführt wird. Dies erhöht zusätzlich die Selektivität der Reaktion durch die weitere Unterdrückung von Nebenprodukten.

Alternativ ist aber auch ein gekühlter Reaktor, beispielsweise ein Rohrbündelreaktor, einsetzbar.

Bevorzugt sind Katalysatoren, die Kobalt und/oder Nickel und/oder Eisen, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, enthalten.

Besonders bevorzugt wird die Hydrierung an einem Mangan-dotierten Cobalt-Vollkatalysator durchgeführt.

Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Raney-Nickel, Raney-Cobalt, Co-Vollkontakt, Titan-dotiertes Cobalt auf Träger (JP-A-2002 205980), Ni auf SiO₂-Träger (WO-A-2000/046179), Co/Ti/Pd auf SiO₂-Träger (CN-A-1 285 343, CN-A-1 285 236) und Nickel und/oder Cobalt auf Zirkoniumdioxid-Träger (EP-A1-1 262 232).

Beispiele für weitere geeignete Katalysatoren finden sich z.B. in den Anmeldungen GB-A-852,972 (Äquivalent: DE-A-11 19 285) (BASF AG), DE-A-12 59 899 (BASF AG) und den US Patenten Nr. 3,069,469 (California Research Corp.) und 4,482,741 (UOP Inc.).

Besonders bevorzugte Katalysatoren sind die in EP-A1-742 045 (BASF AG) offenbarten Cobalt-Vollkontakte, dotiert mit Mn, P, und Alkalimetall (Li, Na, K, Rb, Cs).

Die katalytisch aktive Masse dieser Katalysatoren besteht vor der Reduktion mit Wasserstoff aus 55 bis 98 Gew.-%, insbesondere 75 bis 95 Gew.-%, Cobalt, 0,2 bis

- 5 15 Gew.-% Phosphor, 0,2 bis 15 Gew.-% Mangan und 0,05 bis 5 Gew.-% Alkalimetall, insbesondere Natrium, jeweils berechnet als Oxid.

Weitere geeignete Katalysatoren sind die in EP-A-963 975 (BASF AG) offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff

- 10 22 bis 40 Gew.-% ZrO_2 ,
 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,
 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, wobei das molare Ni : Cu-Verhältnis größer 1 ist,
 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO,
 15 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al_2O_3 bzw. MnO_2 ,
 und keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns enthält,
 beispielsweise der in loc. cit., Seite 17, offenbarte Katalysator A mit der Zusammensetzung 33 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO_2 , 28 Gew.-% Ni, berechnet als NiO, 11 Gew.-%
 20 Cu, berechnet als CuO und 28 Gew.-% Co, berechnet als CoO,
 die
 in EP-A-696 572 (BASF AG) offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-% ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 30 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, 0,1 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als MoO_3 , und 0 bis 10 Gew.-%
 25 sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al_2O_3 bzw. MnO_2 , enthält, beispielsweise der in loc. cit., Seite 8, offenbarte Katalysator mit der Zusammensetzung 31,5 Gew.-% ZrO_2 , 50 Gew.-% NiO, 17 Gew.-% CuO und
 30 1,5 Gew.-% MoO_3 ,
 und die in WO-A-99/44984 (BASF AG) beschriebenen Katalysatoren enthaltend (a) Eisen oder eine Verbindung auf der Basis von Eisen oder deren Gemische, (b) von 0,001 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf (a) eines Promoters auf der Basis von 2, 3, 4 oder 5 Elementen ausgewählt aus der Gruppe Al, Si, Zr, Ti, V, (c) von 0 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf (a) einer Verbindung auf der Basis eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls, sowie (d) von 0,001 bis 1 Gew.-% bezogen auf (a) Mangan.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich z.B. wie folgt ausführen:

- 40 In Abbildung 1 ist eine mögliche Anordnung des Hydrierreaktors mit Umlaufkreis und Wärmeübertragern dargestellt. Die Phthalodinitrilschmelze wird als Strom [1] der Hydrierstufe zugeführt und mit dem Umlaufstrom [4] gemischt. Ammoniak [2] wird in flüssi-

- ger Form zugemischt. Dies kann entweder vor dem Mischpunkt mit der Phthalodinitrilschmelze (wie in Abb. 1 gezeigt) oder dahinter geschehen. Wasserstoff und gegebenenfalls Kreisgas werden zugefahren und mittels eines optionalen Wärmeübertragers auf die gewünschte Reaktorzulauftemperatur erwärmt. Gas und Flüssigkeit können auch getrennt dem Reaktor zugefahren werden. Bevorzugt wird die Temperatur der zu mischenden Ströme mittels Wärmeübertragern so eingestellt, dass nach der Vermischung kein Wärmeübertrager mehr erforderlich ist. Gase und Flüssigkeit werden bevorzugt getrennt dem Hydrierreaktor zugeführt. Im Reaktor erfolgt die Hydrierung praktisch quantitativ, so dass im Reaktionsaustrag praktisch kein Phthalodinitril mehr vorhanden ist. Der Reaktionsaustrag kann dann abgekühlt werden und Gas und Flüssigkeit werden unter Druck in einem Hochdruckabscheider getrennt. Die Flüssigkeit wird teilweise ohne Aufarbeitung im Kreis gefahren (Strom [4]) und teilweise der Aufarbeitung (Strom [9]) zugeführt. Ein Teil des Gases wird ausgeschleust, um die Aufpegelung von Inerten (CO , N_2 , CH_4 , Edelgase, etc.) zu vermeiden. Der größte Teil des Gases wird über einen Verdichter zum Reaktoreingang zurückgeführt. Bei nicht zu hohem Druckverlust im Reaktor kann hierzu bevorzugt auch eine Ejektorstrahldüse („Wasserstrahlpumpe“) verwendet werden. Insgesamt kann die Kreisgasmenge in weiten Bereichen variiert werden, etwa vom mehrfachen der Frischgasmenge bis hin zu Null (Fahrweise ohne Kreisgas). Die Kreisgasfahrweise ist günstig, um den Reaktor für einen guten Stoffübergang ausreichend gasseitig zu belasten und um für Inertgase einen hinreichenden Schleppstrom zur Verfügung zu stellen. Zusätzlich kann ein Teil der Reaktionswärme mit dem Gasstrom abgeführt werden. Mit zunehmender Temperatur verdampft eine zunehmende Menge an Ammoniak, was den kühlenden Effekt des Kreisgases noch verstärkt. Der Reaktionsaustrag (Strom [9]) wird dann zunächst einer Druckdestillation zugeführt, in der flüssiger Ammoniak über Kopf (Strom [10]) und weitgehend ammoniakfreies, rohes Xylylendiamin über Sumpf (Strom [11]) gewonnen werden, wobei der Ammoniak in kondensierter Form wieder der Hydrierstufe zugeführt werden kann. Das rohe Xylylendiamin wird z.B. durch Destillation weiter gereinigt.
- Im erfindungsgemäßen Verfahren kann das Gewichtsverhältnis der Frischzuläufe von Dinitril und Ammoniak (z.B. gem. Abbildung 1 das Verhältnis von Strom [1] zu Strom [2]) um so größer gewählt werden, je größer der Kreislaufstrom ist. Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von Dinitril zu Ammoniak 1 : 0,5 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 0,6 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 1 : 0,9 bis 1 : 3,5.
- Isolierung des XDAs:
- Nach der Hydrierung wird der eingesetzte Ammoniak abgetrennt, z.B. abdestilliert.
- Bevorzugt erfolgt eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation leichtersiedender Nebenprodukte (bei gleichem Druck) über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf.

Besonders bevorzugt ist die Fahrweise, in der man nach der Hydrierung den Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtsiedende Nebenprodukte über Kopf abdestilliert und danach schwerersiedende Verunreinigungen vom Xylylendiamin destillativ über Sumpf abtrennt.

In einer besonderen Ausführungsform kann die Abtrennung leichter- und schwerersiedender Nebenprodukte auch in einer Seitenabzugs- oder Trennwandkolonne erfolgen, wobei reines Xylylendiamin über einen flüssigen oder gasförmigen Seitenabzug gewonnen wird.

Je nach gewünschter Reinheit wird das Produkt (XDA) zusätzlich mit einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, ganz besonders Cyclohexan oder Methylcyclohexan, extrahiert.

Diese Reinigung durch Extraktion kann z.B. gemäß DE-A-1 074 592 (BASF AG) erfolgen.

Beispiel

90 g/h geschmolzenes IPDN (kommerzielles, geschupptes IPDN, welches durch Erhitzen auf ca. 170°C aufgeschmolzen wurde) wurde mittels eines Rohrleitungs-T-Stücks in einen Kreislaufstrom (ca. 1000 g/h) bestehend aus dem flüssigen Rückführstrom des Reaktorausstrags sowie 90 g/h frisch-Ammoniak gefahren. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde kontinuierlich in einen Rohreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 90°C und 200 bar hydriert. Der abgezogene Teil des Reaktorausstrags wurde in einer Ammoniakkolonne vom Großteil der Ammoniakmenge befreit und über GC untersucht. Bei Vollumsatz des eingesetzten IPDN (d.h. Umsatz größer 99,95 %; per GC kein Edukt mehr nachweisbar) lag die Selektivität bei 93 %.

In anschließenden Destillationsschritten wurden zuerst Rest-Ammoniak und leichtsiedende Nebenkomponenten abgetrennt. Nach Abtrennung der hochsiedenden Verunreinigungen über Sumpf wurde MXDA als Kopfprodukt einer Destillationskolonne in einer Reinheit von mehr als 99,9 Gew.-% erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch kontinuierliche Hydrierung von flüssigem Phthalodinitril an einem Heterogenkatalysator in Gegenwart von flüssigem Ammoniak in einem Reaktor, bei dem ein Teil des Reaktorausstrags als flüssiger Umlaufstrom kontinuierlich zum Reaktoreingang zurückgeführt wird (Kreislauffahrweise), dadurch gekennzeichnet, dass mittels einer Mischeinrichtung ein Strom einer Phthalodinitrilschmelze flüssig in den Umlaufstrom um den Hydrierreaktor zugefahren wird, wobei der Phthalodinitril-Umsatz im Reaktor bei einfachem Durchgang größer 99 % beträgt, und der Umlaufstrom zu größer 93 Gew.-% aus flüssigem Ammoniak und Xylylendiamin besteht und kein weiteres Lösungsmittel für Phthalodinitril enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von meta-Xylylendiamin durch Hydrierung von Isophthalodinitril.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischeinrichtung am Ort der Phthalodinitrilzufuhr in den Umlaufstrom auf eine Temperatur im Bereich von 1 bis 40°C oberhalb des Schmelzpunktes des eingesetzten Phthalodinitrils beheizt ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mittels einer Mischdüse als Mischeinrichtung das flüssige Phthalodinitril in den Umlaufstrom eingedüst wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Phthalodinitril-Umsatz im Hydrierreaktor bei einfachem Durchgang größer 99,5 % beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Phthalodinitril-Umsatz im Hydrierreaktor bei einfachem Durchgang größer 99,9 % beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Umlaufstrom zu größer 94 Gew.-% aus flüssigem Ammoniak und Xylylendiamin besteht.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Umlaufstrom im Bereich von 25 bis 90 Gew.-% flüssigen Ammoniak enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Teil des flüssigen Reaktorausstrags, der als Umlaufstrom kontinuierlich zum Reaktoreingang zurückgeführt wird, 20 bis 95 Gew.-% des gesamten flüssigen Reaktorausstrags ausmacht.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Phthalodinitril-Zulaufstrom zu Umlaufstrom im Bereich von 0,03 bis 1,0 liegt.
- 10 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 150°C durchgeführt wird.
- 15 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei einem Absolutdruck im Bereich von 100 bis 300 bar durchgeführt wird.
- 20 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung an einem Katalysator enthaltend Ni, Co und/oder Fe, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, durchgeführt wird.
- 25 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung an einem Mangan-dotierten Cobalt-Vollkatalysator durchgeführt wird.
- 30 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einem Rohrreaktor oder Rohrbündelreaktor als Festbett angeordnet ist.
- 35 16. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor in Rieselfahrweise betrieben wird.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor adiabatisch betrieben wird.
- 40 18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Umlaufstrom in einem Kühler Wärme entzogen wird.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Hydrierung eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation des Ammoniaks sowie gegebenenfalls leichtersiedender Nebenprodukte über

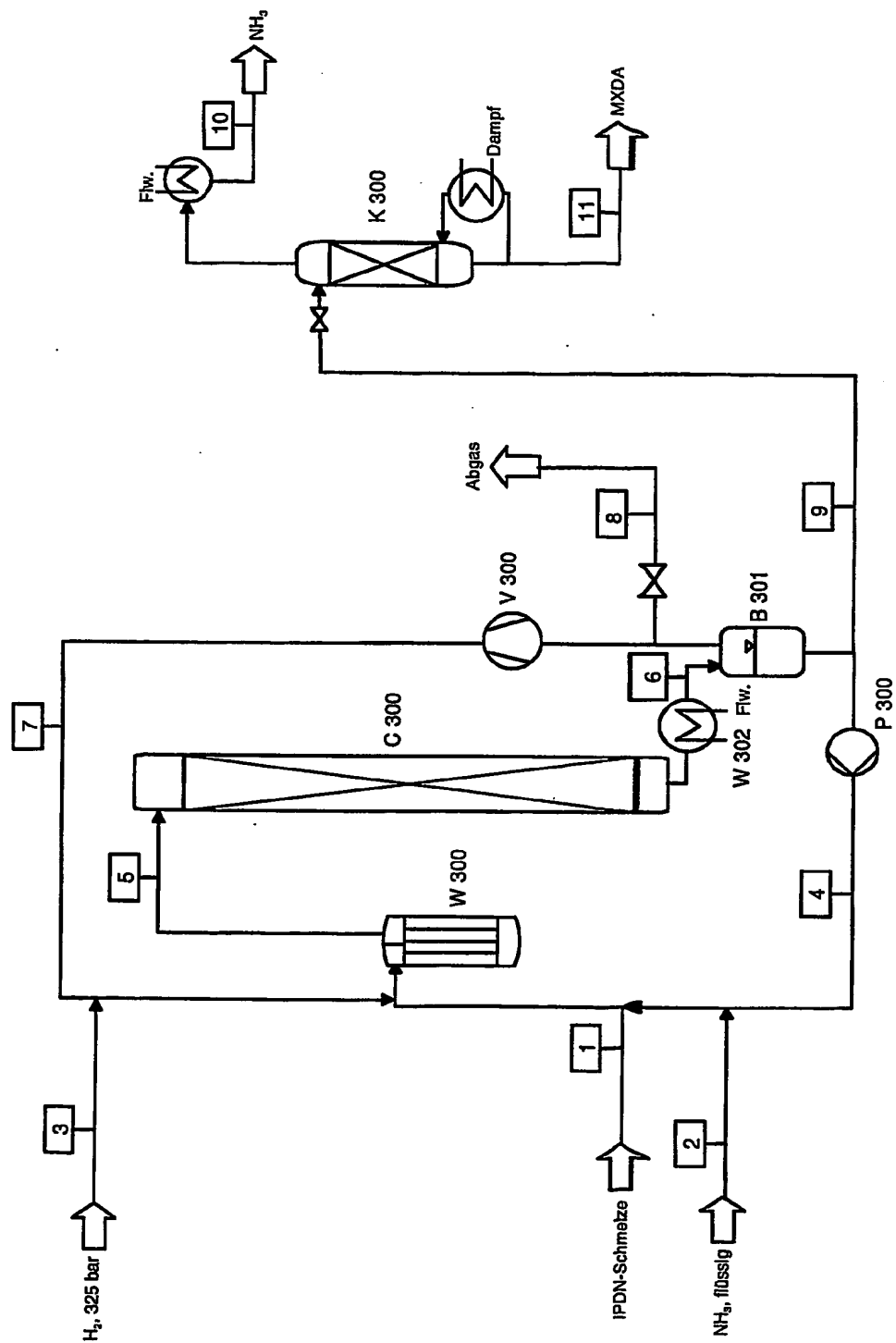
Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf erfolgt.

- 5 20. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Xylylendiamin nach der Destillation zur weiteren Reinigung mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert wird.
- 10 21. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Extraktion Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet.

1/2

Abbildung 1

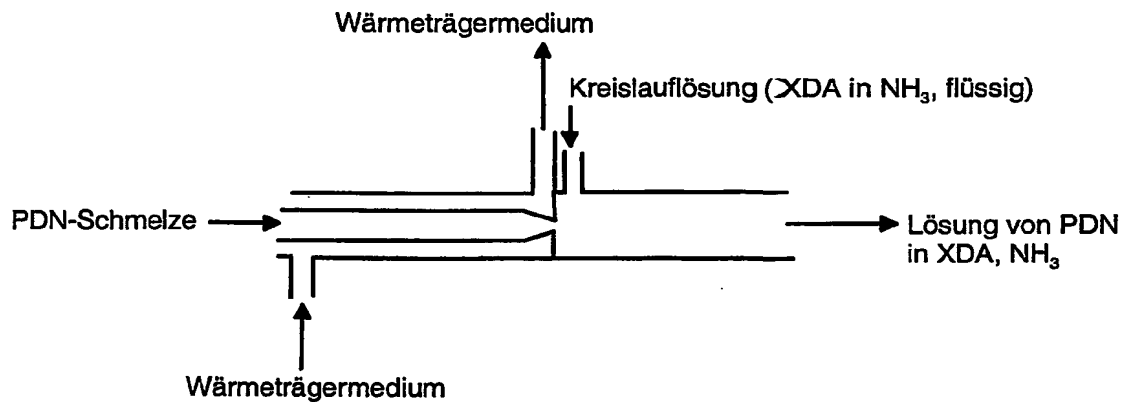
Schema

MXDA - Hydrierung von IPDN zu MXDA

2/2

Abbildung 2
Mischdüse

5



10

15

Abbildung 3

radialer Zulauf:

Kreislauf-
lösung



oder

Kreislauf-
lösung



Kreislauf-
lösung

tangentialer Zulauf:

Kreislauf-
lösung



oder

Kreislauf-
lösung



Kreislauf-
lösung

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C209/48 C07C211/27

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 11 19 285 B (BASF AG) 14 December 1961 (1961-12-14) cited in the application column 2, line 28 - column 3, line 45; claims; examples 1-4	1-21
A	EP 1 193 244 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 3 April 2002 (2002-04-03) cited in the application page 2, column 1, paragraph 5 page 2, column 3, paragraphs 10,11	1-21
A	EP 1 279 661 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 29 January 2003 (2003-01-29) cited in the application page 4, column 6, paragraphs 32,33; claims; example 1	1-21
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 2004

Date of mailing of the international search report

22/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiernan, A

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010062

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 4 482 741 A (KUREK PAUL R) 13 November 1984 (1984-11-13) cited in the application abstract; claims; examples 3,4</p>	1-21

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010062

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1119285	B	14-12-1961	NONE	
EP 1193244	A	03-04-2002	JP 2002105035 A EP 1193244 A2 US 2002038054 A1	10-04-2002 03-04-2002 28-03-2002
EP 1279661	A	29-01-2003	JP 2003026639 A CN 1397543 A DE 60201480 D1 EP 1279661 A1 US 2003013917 A1	29-01-2003 19-02-2003 11-11-2004 29-01-2003 16-01-2003
US 4482741	A	13-11-1984	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010062

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C209/48 C07C211/27

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 11 19 285 B (BASF AG) 14. Dezember 1961 (1961-12-14) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 28 - Spalte 3, Zeile 45; Ansprüche; Beispiele 1-4	1-21
A	EP 1 193 244 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 3. April 2002 (2002-04-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Spalte 1, Absatz 5 Seite 2, Spalte 3, Absätze 10,11	1-21
A	EP 1 279 661 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 29. Januar 2003 (2003-01-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Spalte 6, Absätze 32,33; Ansprüche; Beispiel 1	1-21

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-2016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiernan, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010062

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 4 482 741 A (KUREK PAUL R) 13. November 1984 (1984-11-13) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele 3,4 -----</p>	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010062

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1119285	B	14-12-1961	KEINE		
EP 1193244	A	03-04-2002	JP	2002105035 A	10-04-2002
			EP	1193244 A2	03-04-2002
			US	2002038054 A1	28-03-2002
EP 1279661	A	29-01-2003	JP	2003026639 A	29-01-2003
			CN	1397543 A	19-02-2003
			DE	60201480 D1	11-11-2004
			EP	1279661 A1	29-01-2003
			US	2003013917 A1	16-01-2003
US 4482741	A	13-11-1984	KEINE		